

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- ✓ • BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81201305.0

22 Anmeldetag: 25.11.81

51 Int. Cl.³: **C 23 G 1/08**
C 23 G 1/12, C 09 K 13/08

30 Priorität: 14.02.81 DE 3105508

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.08.82 Patentblatt 82/34

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR LI NL SE

71 Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M. 1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE LI NL SE AT

71 Anmelder: Société Continentale Parker
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE FR

72 Erfinder: Geldner, Joachim, Ing. grad.
Deuil la Barra Strasse 87
D-6000 Frankfurt am Main 56(DE)

72 Erfinder: Rones, Josef, Dipl.-Ing.
Rud-Hilferding Strasse 44
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

72 Erfinder: Dänzel, Horst
Hostatostrasse 22
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

74 Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

54 Beiz- und Entrostungspaste für Metalle.

57 Eine für die Reinigung von Metalloberflächen bestimmte Beiz- und Entrostungspaste mit einem Gehalt an Fluoridionen weist zwecks Einstellung der erwünschten pastösen Konsistenz und zwecks Erzielung einer hinreichenden Beständigkeit zusätzlich eine Mischung von Verbindungen des Calciums sowie des dreiwertigen Eisens und/oder Aluminiums sowie eine Acidität entsprechend wenigstens 10 Gew.-% freier Säure (berechnet als 100 %iges HF) auf.

Zur Steigerung der Wirksamkeit kann sie als weitere Zusätze Verbindungen mit Sulfat-, Phosphat-, Chlorid-, insbesondere aber Nitrationen enthalten sowie eine Acidität entsprechend 15 bis 30 Gew.-% freier Säure aufweisen.

EP 0 058 257 A1

- 1 -

0058257

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
6000 Frankfurt/M.

Frankfurt/M., 13. Februar 1981
DrOz/HGa

Prov. Nr. 8669 M

Beiz- und Entrostungspaste für Metalle

Die Erfindung betrifft eine Beiz- und Entrostungspaste zum Reinigen von Metalloberflächen, insbesondere aus Stahl und/oder Aluminium, mit einem Gehalt an Fluoridionen.

5

Es ist üblich, von Metalloberflächen, z. B. aus Stahl und/oder Aluminium und deren Legierung, unansehnliche und korrosionsfördernde Oxidschichten, wie sie z. B. bei der Wärmebehandlung von Metallen (Schweißen) oder durch Wirkung der Umgebung entstehen, zu beseitigen. Dies geschieht überwiegend mit Säurelösungen z. B. auf Basis Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder auch Flußsäure.

10
15
20
Insbesondere bei großen Teilen oder örtlicher Oxidbildung können auf die zu reinigenden Stellen auch säurehaltige Pasten aufgebracht werden. Dadurch wird ein Teil der Oxide und das mit ihnen verhaftete Grundmetall aufgelöst, so daß die Oxide die Haftung zur Metalloberfläche verlieren. Sie werden nach angemessener Zeit mit Wasser abgespült bzw. durch Bürsten entfernt.

25
Eine derartige Beiz- oder Entrostungspaste auf Basis Phosphorsäure enthält z. B. als Verdickungsmittel ver-seifbares Öl oder eine in eine Seife überführbare Fettsäure (DE-AS 10 82 475).

Ein anderes bekanntes Reinigungs- und Ätzmittel besteht aus Flußsäure, einer Magnesiumverbindung, mindestens einer Säure aus der Gruppe Salpetersäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure in Form von freier Säure oder in Form ihrer Salze sowie einer bestimmten Sulfonsäure (DE-AS 19 50 560).

Obgleich dieses Reinigungs- und Ätzmittel gewisse Vorteile aufweist, bereitet es Schwierigkeiten, die für den Aufstreichvorgang erforderliche pastöse Konsistenz zu erreichen, die hinwiederum erforderlich ist, um die notwendige Beizsäuremenge pro Flächeneinheit Metall zur Verfügung zu stellen. Die Verwendung beliebig großer Verdickungsmittelmengen führt insoweit ebenfalls nicht weiter als dadurch naturgemäß der Beizsäureanteil zurückgedrängt wird.

Bei Beizpasten z. B. mit Bariumsulfat als Füllmittel generell auftretende Probleme bestehen außerdem darin, daß sich durch längeres Stehen das Füllmittel zum Teil absetzt, so daß die Paste vor jeder Anwendung intensiv gerührt und homogenisiert werden muß. Weiterhin können bei Gegenwart flüchtiger Säuren, neben Flußsäure von z. B. Salpetersäure oder Salzsäure, aus der flüssigen Phase giftige Dämpfe entweichen, die beim Öffnen der Behälter die Handhabung erschweren. Schließlich kann auch das Abspülen der Paste von der behandelten Oberfläche Schwierigkeiten bereiten, da sich das Füllmittel in den Metallporen festsetzen kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Beiz- und Entrostungspaste zum Reinigen von Metalloberflächen, insbesondere aus Stahl und/oder Aluminium bereitzustellen, die die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist, die bereits bei vergleichsweise geringen Zusätzen an Füllmitteln pastöse Konsistenz erhält, die sich

in einfacher Weise wieder von der Metalloberfläche entfernen läßt und die dennoch mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand herstellbar ist.

- 5 Die Aufgabe wird gelöst, indem die Beiz- und Entrostungspaste der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart formuliert ist, daß sie zusätzlich eine Mischung von Verbindungen des Calciums sowie des dreiwertigen Eisens und/oder Aluminiums enthält und eine
- 10 Acidität entsprechend wenigstens 10 Gew.-% freier Säure (berechnet als 100 %iges HF) aufweist.

- Die pastöse Konsistenz wird bereits bei relativ geringen Zusätzen erhalten, was umso überraschender ist, als
- 15 Calcium bzw. dreiwertiges Eisen oder Aluminium, jeweils allein eingesetzt, nicht die erwünschten Effekte erbringen.

- In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung beträgt der Gehalt der Beiz- und Entrostungspaste an Calcium- sowie
- 20 Eisen- und/oder Aluminiumverbindung insgesamt 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 7 Gew.-% (berechnet als Kation).

- Weiterhin ist es vorteilhaft, den Gehalt an Calcium- sowie
- 25 Eisen- und/oder Aluminiumverbindung derart einzustellen, daß er dem molaren Verhältnis von 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise bis 1 : 1 genügt (die Verbindungen als Kation gerechnet).

- 30 Diese Zusätze werden am besten in Form der löslichen Salze gemacht. Sie können jedoch auch in Form anderer Verbindungen, wie Oxide, Hydroxide, Sulfate und Phosphate, eingebracht werden.

- 35 Besonders wirksame Beiz- und Entrostungspasten werden erhalten, wenn ihnen zusätzlich noch Verbindungen mit

Nitrat-, Sulfat-, Phosphat- und/oder Chloridionen einverleibt werden. Bevorzugt findet Nitrat Anwendung, insbesondere wenn eine Reinigung von legierten Stählen, insbesondere von Chrom- oder Nickelstählen, wie 1.4301, 1.4541, 1.4401, 1.4571, beabsichtigt ist. Der Anteil dieser Anionen wird dabei zweckmäßigerweise derart bemessen, daß in der fertigen Beiz- und Entrostungspaste das Verhältnis des Fluoridgehalts zur Summe der Sulfat-, Phosphat-, Nitrat- und/oder Chloridgehalte 3 : 1 bis 1 : 6, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 4, beträgt.

Die Einbringung der einzelnen Zusätze kann in Form von Säuren oder Salzen, insbesondere der Calcium-, Eisen- oder Aluminiumsalze erfolgen. Es sind jedoch auch Alkalisalze möglich. Bei der Herstellung der Beiz- und Entrostungspaste ist lediglich dafür Sorge zu tragen, daß eine Komponente bzw. mindestens ein Teil hiervon in Form freier Säure eingebracht wird, so daß die Bedingung hinsichtlich der einzustellenden Mindestacidität erfüllt ist.

Eine besonders schnell wirkende Beiz- und Entrostungspaste weist eine Acidität entsprechend 15 bis 30 Gew.-% freier Säure (berechnet als 100 %iges HF) auf.

Zur Herstellung der Beiz- und Entrostungspaste können die einzelnen Calcium- bzw. Eisen- und/oder Aluminiumverbindungen in verschiedenen Säuren vorgemischt und dann die einzelnen Mischungen vereinigt werden. Es können jedoch auch die Calcium- bzw. Eisen- und/oder Aluminiumverbindungen in die vorvermischten Säuren eingerührt werden.

Im übrigen wird die Mischung bis zur erfolgten Verdickung gerührt oder aber noch flüssig in geeignete Behälter gefüllt. Im letzteren Fall erfolgt dann die Verdickung von selbst während der Lagerung.

Die erfindungsgemäßen Beiz- und Entrostungspasten können wie hergestellt zur Anwendung kommen, wobei Pinselauftrag die üblichste Aufbringungsart ist. Im Bedarfsfall ist es jedoch auch möglich, die Beiz- und Entrostungspaste zu
5 verdünnen und im Spritzverfahren auf die Metalloberfläche aufzubringen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.
10

Beispiel 1

Es wurde eine Beiz- und Entrostungspaste aus den Komponenten

	Salpetersäure konz. HNO_3 50 %ig	35 Gew.-%
15	Flußsäure konz. HF 40 %ig	35 Gew.-%
	Aluminiumnitrat $\cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	15 Gew.-%
	Calciumnitrat $\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	<u>15 Gew.-%</u>
		100 Gew.-%

hergestellt. Die Paste hatte eine Dichte von ca. $1,25 \text{ g/cm}^3$
20 und war durchscheinend. Es trat weder eine Abscheidung der festen Bestandteile der Paste auf noch war eine Entwicklung roter nitroser Dämpfe bei der Lagerung feststellbar.

25 Die Beiz- und Entrostungspaste konnte ohne wesentliche Änderung der Konsistenz in gewissen Grenzen mit Wasser oder Säuren verdünnt werden.

Die Paste wurde zum Reinigen von legiertem Stahl eingesetzt. Mit 1 kg konnten ca. 120 lfdm einer Schweißnaht
30 (bei etwa 5 cm breitem Auftrag) gereinigt werden.

Beispiel 2

Eine Beiz- und Entrostungspaste zum Reinigen von Aluminium-
35 oberflächen wurde hergestellt aus

	Flußsäure konz. 40 %ig	28 Gew.-%
	Phosphorsäure konz. 75 %ig	31 Gew.-%
	Wasser	16 Gew.-%
	Dihydrogenaluminiumphosphat	20 Gew.-%
5	Calciumoxid	<u>5 Gew.-%</u>
		100 Gew.-%

Die Mischung war zunächst dünnflüssig, wurde aber nach längerem Stehen salbig, ohne sich zu entmischen.

10

1 kg der auf diese Weise gewonnenen Beiz- und Entrostungspaste reichte zur Behandlung von ca. 10 m² Aluminiumoberfläche aus.

15

Beispiel 3

Zum Vergleich wurde eine für die Reinigung von Schweißnähten auf legiertem Stahl bestimmte Beiz- und Entrostungspaste aus

20

	Salpetersäure konz. HNO ₃ 50 %ig	25 Gew.-%
	Flußsäure konz. HF 40 %ig	25 Gew.-%
	Bariumsulfat	<u>50 Gew.-%</u>
		100 Gew.-%

hergestellt. Diese Paste hatte eine Dichte von ca. 2 g/cm³.

25

Nach einiger Lagerung setzte sich das Füllmittel ab, so daß zwei Phasen entstanden. Außerdem hatten sich im Luftraum des Behälters nitrose Dämpfe entwickelt.

Patentansprüche

1. Beiz- und Entrostungspaste zum Reinigen von Metall-
oberflächen, insbesondere aus Stahl und/oder
5 Aluminium, mit einem Gehalt an Fluoridionen,
dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine
Mischung von Verbindungen des Calciums sowie des
dreiwertigen Eisens und/oder Aluminiums enthält
und eine Acidität entsprechend wenigstens 10 Gew.-%
10 freier Säure (berechnet als 100 %iges HF) aufweist.
2. Beiz- und Entrostungspaste nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß der Gehalt an Calcium sowie
Eisen und/oder Aluminium insgesamt 1 bis 10 Gew.-%,
15 vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%, (berechnet als Kation)
beträgt.
3. Beiz- und Entrostungspaste nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an Calcium
20 sowie Eisen und/oder Aluminium dem molaren Verhältnis
von 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise bis 1 : 1, genügt.
4. Beiz- und Entrostungspaste nach Anspruch 1, 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Verbin-
25 dungen mit Nitrat-, Sulfat-, Phosphat- und/oder
Chloridionen enthält.
5. Beiz- und Entrostungspaste nach einem oder mehreren
der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
30 in ihr das Verhältnis des Fluoridgehalts zur Summe
der Sulfat-, Phosphat-, Nitrat- und/oder Chlorid-
gehalte 3 : 1 bis 1 : 6, vorzugsweise 1 : 1 bis
1 : 4, beträgt.

6. Beiz- und Entrostungspaste nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Acidität entsprechend 15 bis 30 Gew.-% freier Säure (berechnet als 100 %iges HF) aufweist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0058257

Nummer der Anmeldung

EP 81201305.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
Y	DE - B2 - 2 430 501 (NYBY BRUK AB) + Spalte 1, 2. Absatz + --	1,4,6	C 23 G 1/08 C 23 G 1/12 C 09 K 13/08
Y	US - A - 3 598 741 (S. KANNO) + Beispiele und Ansprüche + ----	1,4,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 23 G C 09 K
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 06-04-1982	Prüfer SLAMA